Environnement Canada
Environment Canada

Concentrations et distribution du 2,4-D dans la rivière Rouge

V. T. Chacko et Wm. D. Gummer

ÉTUDE N° 115, COLLECTION DES RAPPORTS TECHNIQUES

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
RÉGION DE L'OUEST ET DU NORD
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
REGINA, SASKATCHEWAN, 1981

Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1981

N° de cat. En 36-503/115F
ISBN 0-662-91300-0

Table des matières

Page

RÉSUMÉ v

ABSTRACT v

INTRODUCTION 1

RÉGION ÉTUDIÉE 1

MÉTHODES 1

CARACTÉRISTIQUES DU 2, 4-D 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION 4
Historique 4
Répartition du 2, 4-D dans la rivière Rouge 6
Accumulation du 2, 4-D dans les sédiments en suspension 8
Reproductibilité de l'échantillonnage, hétérogénéité de la section transversale et préservation des échantillons 8
Reproductibilité de la technique d'échantillonnage 8
Hétérogénéité de la section transversale 10
Préservation des échantillons 10

CONCLUSIONS 10

REMERCIEMENTS 11

RÉFÉRENCES 11

Tableaux

1. Précision de la méthode d'analyse du 2, 4-D dans l'eau et les sédiments 3

2. Concentrations de 2, 4-D entre juillet 1972 et août 1977 4

3. Résultats des analyses du 2, 4-D en 1977 6

4. Stations et dates de prélèvement des sédiments de fond et du benthos 8

5. Concentration de 2, 4-D dans les eaux de la rivière Rouge et dans les sédiments en suspension fractionnés 9

6. Résultats des analyses d'échantillons subdivisés 9

7. Résultats des échantillonnages de la section transversale 10

8. Évaluation de la préservation du 2, 4-D 10

9. Évaluation de la préservation du 2, 4, 5-T 10

Illustrations

		Page
Figure 1.	Région étudiée et emplacements des stations d'échantillonnage	2
Figure 2.	Variations des concentrations de 2, 4-D à différentes stations des rivières Rouge et Assiniboine	5
Figure 3.	Comparaison des concentrations de 2, 4-D entre diverses stations des rivières Rouge et Assiniboine, en 1977	7

Résumé

Dans la rivière Rouge entre Emerson et le lac Netley, l'herbicide 2,4-D se trouvait surtout dans l'eau, un peu moins sur les matières en suspension et sa concentration était inférieure au seuil de détection dans les sédiments de fond et le benthos. Il semble que les fortes concentrations, relevées en février 1977 et qui ont motivé l'étude, soient dues à l'effluent de l'usine d'épuration du nord de Winnipeg, qui en contenait 30 500 ng/L. Il n'y a aucune accumulation décelable de 2,4-D dans les dépôts de sédiments.

Il est également question dans ce rapport (1) des variations de concentrations de 2,4-D attribuables à la technique d'échantillonnage, (2) de l'hétérogénéité dans la section transversale de la rivière et (3) de la méthode de préservation des échantillons.

Abstract

The distribution of 2,4-D in the Red River between Emerson and Netley Lake was studied. The herbicide was found primarily in the water, less on the suspended sediment and not detectable in the bottom sediments and benthos. The recorded high concentration of 2,4-D in February 1977 that prompted this study is believed to be derived in part from the effluent of the City of Winnipeg's North End Pollution Control Center, which was found to contain 30 500 ng/L 2,4-D. There is no measurable accumulation of 2,4-D in the deposited river sediment.

This report also addresses (1) the variability of 2,4-D concentrations attributed to the sampling technique, (2) the river cross-sectional heterogeneity and (3) the sample preservation technique.

Concentrations et distribution du 2,4-D dans la rivière Rouge

V. T. Chacko et Wm. D. Gummer

INTRODUCTION

Des concentrations résiduelles de l'herbicide 2,4-D (acide dichloro-2,4 phénoxyacétique) ont été décelées dans maintes eaux de surface de l'ouest du Canada (Gummer, 1978). Étant grande utilisatrice d'herbicides, l'agriculture serait aussi la principale source de ce polluant. Toutefois, d'après Gummer (1978), les villes et l'industrie contribuent aussi à la présence de 2,4-D dans le milieu aquatique.

L'analyse régulière de l'eau, au début de 1977, a révélé que les concentrations hivernales de 2,4-D étaient anormalement élevées dans la rivière Rouge près de Selkirk au Manitoba. En février, la teneur en 2,4-D était de 3400 ng/L et en mars de 2400 et de 610 ng/L.

Le bassin de la rivière Rouge (de plus de 170 000 km^2) est presque exclusivement occupé par des terres agricoles. Il n'est donc pas surprenant que les résidus de 2,4-D soient détectés dans ses eaux de surface. Toutefois, les teneurs susmentionnées sont sans précédent.

À cause de ces teneurs anormalement élevées de 2,4-D dans la rivière Rouge, des représentants d'Environnement Canada, du ministère des Mines, des Ressources et de la Gestion du milieu du Manitoba et de la ville de Winnipeg ont convenu de la nécessité d'entreprendre des études complémentaires. C'est ainsi que la Direction de la qualité des eaux a préparé une étude spécifique de ce polluant pour la période allant d'avril à août 1977 et dont les objectifs étaient : (1) de déterminer la distribution du 2,4-D dans la rivière Rouge; (2) de déterminer la reproductibilité d'un échantillonneur à intégration verticale; (3) de déterminer l'hétérogénéité de la section transversale; et (4) de comparer l'efficacité des différentes techniques de préservation des échantillons de 2,4-D.

D'autres herbicides (2,4-DB; 2,4-DP et 2,4,5-T) ont été analysés en même temps que le 2,4-D. À l'exception de quelques rares commentaires à propos d'eux, la discussion va se limiter au 2,4-D.

RÉGION ÉTUDIÉE

La région étudiée s'étend d'Emerson (Manitoba) où la rivière Rouge entre au Canada jusqu'à son embouchure dans le lac Winnipeg, 240 km plus loin (figure 1).

Le bassin hydrographique se trouve presque entièrement dans des districts agricoles, au Manitoba, au Dakota du Nord et au Minnesota. Ses principaux affluents sont les rivières Roseau, Morris, La Salle, Seine et Assiniboine. Les principaux centres urbains et les industries du Manitoba se trouvent dans ce bassin.

MÉTHODES

Les échantillons de sédiments (400 g) étaient prélevés à l'aide d'une drague Mini-Shipek. Une drague Ekman de 6 po servait aux prélèvements du benthos, lequel était immédiatement passé dans un tamis à mailles de 250 μm. Les échantillons étaient congelés dans des feuilles d'aluminium et expédiés aux laboratoires de la Direction à Calgary (Alberta), par messageries aériennes.

Les échantillons d'eau à intégration verticale étaient prélevés dans des bouteilles en polyéthylène bien rincées de 2 L, fixées sur un support métallique permettant de les remplir à un rythme de descente constant. Les données recueillies à partir de cette méthode d'échantillonnage portent sur les concentrations de 2,4-D dans l'eau ainsi que dans les sédiments en suspension. Ensuite, l'eau était immédiatement transvasée dans une bouteille en verre propre et rincée de 1,1 L avec un bouchon garni de téflon, puis acidifiée à un pH de 1 à 2, par l'ajout de 5 mL d'acide sulfurique concentré (36,0 *N*), provenant d'un distributeur en verre et téflon.

Moins de 12 h après, d'habitude en moins de 3 h, l'échantillon d'eau était transvasé dans une ampoule à décanter de 2 L avec 100 mL de dichlorométhane et secoué énergiquement pendant au moins 1 min. L'extrait était

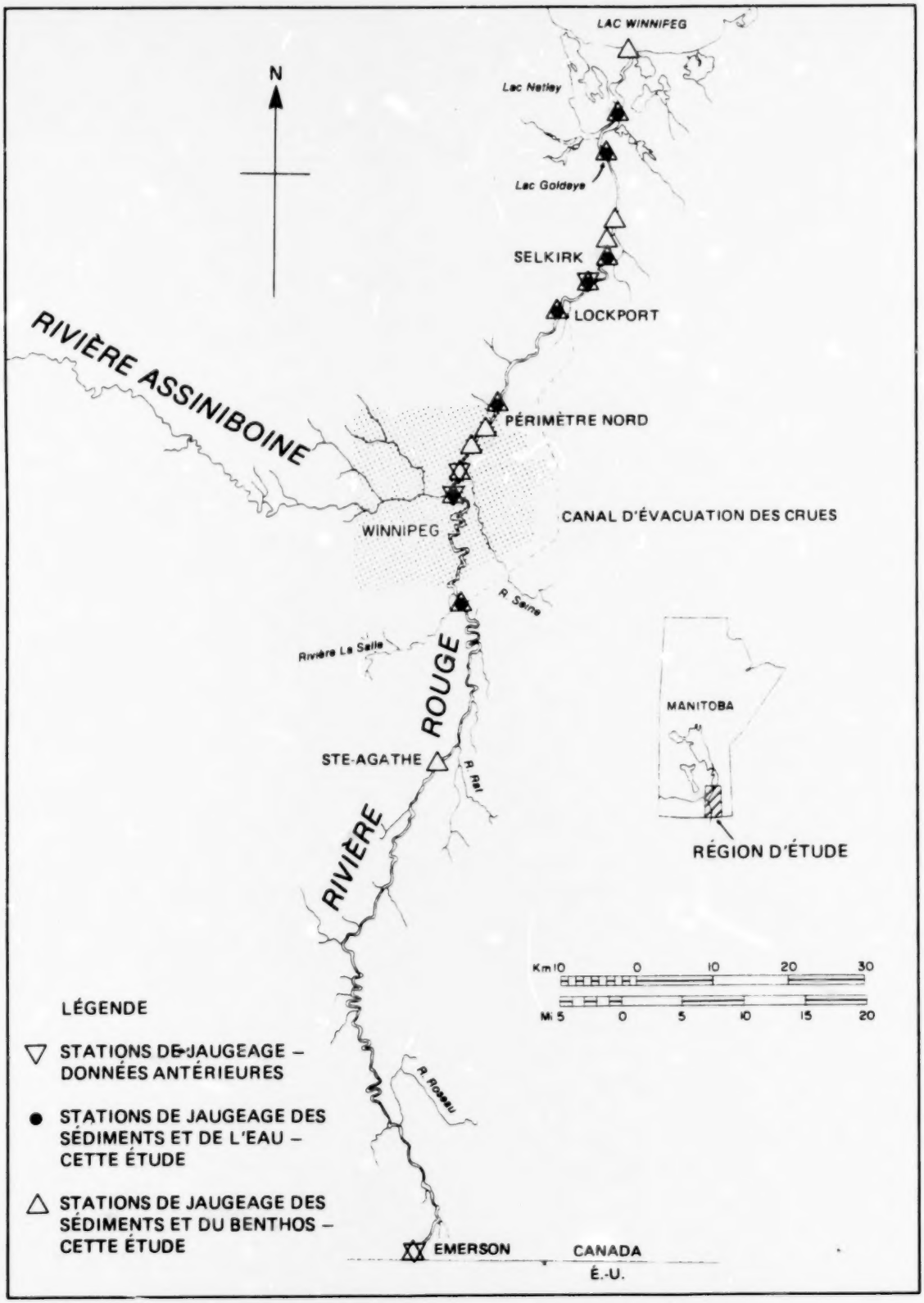


Figure 1. Région étudiée et emplacements des stations d'échantillonnage.

ensuite versé dans une ampoule à décanter de 500 mL. D'habitude les émulsions étaient éliminées par une rotation lente de l'ampoule de 500 mL, mais parfois il a fallu ajouter 0,3 mL d'acétone pour les briser. L'extraction était répétée, et l'extrait total (200 mL) transvasé dans une bouteille de verre propre de 250 mL à bouchon garni de téflon. Une feuille d'aluminium traitée à l'acétone et à l'hexane était insérée entre le bouchon et la bouteille. Les extraits embouteillés étaient expédiés par autobus aux laboratoires de Calgary. L'extrait était ensuite déshydraté, concentré et étendu avec un peu de méthanol. L'ester méthylique des herbicides était synthétisé en utilisant du méthanol et du BF_3. Les esters étaient extraits dans le benzène, purifiés et analysés par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide de méthodes normalisées (Environnement Canada, 1974).

Le nombre d'échantillons d'eau prélevés variait selon les tournées. À la première, il y en avait trois multipliés par huit stations, et tous étaient préservés à l'aide de 5 mL d'acide sulfurique puis extraits. À la seconde, trois des huit stations étaient échantillonnées en triple (la rivière Rouge au périmètre nord, Lockport et Selkirk), alors qu'un seul échantillon était prélevé aux autres cinq stations. Chacun des trois échantillons recueillis en triple subissait un traitement différent. Un échantillon était préservé en se servant de 5 mL d'acide sulfurique et était ensuite extrait à Winnipeg; un autre échantillon était traité au moyen de 5 mL d'acide sulfurique; le dernier n'était pas acidifié.

Pour déterminer l'hétérogénéité latérale de la rivière, des échantillons intégrés verticalement étaient prélevés en deux stations à cinq points de la section transversale, espacés régulièrement. Chaque échantillon était acidifié et extrait sur place.

En vue de l'analyse des sédiments en suspension le prélèvement se faisait dans des pots de verre de 12,5 mL, fermés par des couvercles garnis de caoutchouc et enveloppés d'aluminium. La centrifugation à 600 r/min permettait d'éliminer un premier culot. Un second culot était extrait du surnageant à une vitesse de 18 000 r/min; il était enveloppé séparément dans une feuille d'aluminium puis congelé. Le surnageant était soumis à une extraction sur place. Quant aux échantillons desquels les sédiments en suspension n'avaient pas à être fractionnés mais qu'il fallait concentrer en totalité, ils étaient centrifugés à 18 000 r/min.

Le centrifugeur automatique Sorval Superspeed RC2-B servait aux travaux—son système étant à écoulement continu. Sa température de fonctionnement était maintenue à 4°C. L'eau des pots de verre l'alimentait en continu par gravité, par des tubes de verre et de téflon. Les sédiments en suspension étaient concentrés dans des tubes en acier inoxydable chemisé de téflon. Un agitateur magnétique à barre aimantée revêtue de téflon était utilisé afin de s'assurer que toutes les matières étaient en suspension. À la fin de la centrifugation, les tubes étaient vidés de leur culot et ce dernier déposé dans des feuilles d'aluminium traitées à l'acétone et à l'hexane puis congelé. Tous les échantillons de sédiments en suspension étaient centrifugés et congelés dans les 24 h après le prélèvement (habituellement dans les 3 à 4 h).

Les échantillons de sédiments étaient pesés (mouillés) acidifiés et extraits au dichlorométhane dans un bain ultrasonique. L'extrait était traité comme celui des échantillons d'eau. Les échantillons de benthos étaient dosés d'une manière semblable mais extraits à l'aide du dichlorométhane dans un mélangeur.

La précision des analyses du 2,4-D dans l'eau et les sédiments en suspension est indiquée au tableau 1.

Tableau 1. Précision de la méthode d'analyse du 2,4-D dans l'eau et les sédiments

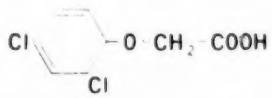
Type d'échantillon	ng/L	Nbre de tests	Exactitude (%)	Coefficient de variation (%)
Eau sans matière organique	100	28	83	23,4
Eau naturelle	100	7	81	17,7
Sédiment	40 000*	12	70	18,9

*ng/kg

On a aussi analysé des «blancs» contenant de l'acide sulfurique et du dichlorométhane. Toute la verrerie était lavée à l'eau du robinet et au savon, rincée à l'eau distillée puis à l'acétone et à l'hexane. Sauf les fioles jaugées et les pipettes, elle était séchée à 250°C. Tous les solvants étaient d'une pureté permettant l'analyse des pesticides.

CARACTÉRISTIQUES DU 2,4-D

L'acide dichloro-2,4 phénoxyacétique est une substance cristalline blanche, légèrement soluble dans l'eau et très soluble dans l'éthanol et les solvants organiques (Weed Science Society of America, 1967).



Son poids moléculaire est de 221 g/mol et sa pression de vapeur est de 0,4 mm de Hg à 160°C. C'est l'eau, le carburant diesel ou les émulsions d'hydrocarbures et d'eau qui sont ses principaux véhiculeurs. Entre 20 et 23°C sa solubilité dans l'eau varie de 6 à 7 %. Ses sels sodique, potassique et ses amines sont complètement solubles dans l'eau, et ses esters, huileux, forment une émulsion lorsqu'ils sont mélangés à l'eau. Le 2,4-D réagit comme un anion organique en solution aqueuse; il s'adsorbe facilement sur l'argile et les matières organiques (Mansell et Hammond, 1971).

Le 2,4-D et ses amines sont peu toxiques pour les organismes qui ne font pas partie des végétaux supérieurs, mais ses esters sont plus toxiques et peuvent tuer le poisson (Morre, 1974). Au Manitoba, on l'utilise le plus souvent sous sa forme aminée (communication personnelle, ministère de l'Agriculture du Manitoba).

D'autres herbicides chlorophénoxy aliphatiques comme le MCPA, le 2,4-DB, le 2,4,5-T et le silvex ont été créés afin de servir de régulateurs de croissance semblables aux hormones et sont très largement utilisés (Borey, 1971).

Le 2,4-D peut disparaître d'un bassin par biodégradation, photolyse (décomposition par la lumière), volatilisation ou hydrolyse.

La biodégradation semble le processus qui prédomine dans les sols et les sédiments de fond tandis que la photolyse et l'hydrolyse la supplanteraient dans l'eau (Aly et Faust, 1964). DeMarco et coll. (1967) ont trouvé que le 2,4-D se décomposait en 6 jours dans une eau chaude aérobie, tandis qu'il lui en fallait 80 dans une eau froide désoxygénée. Hemmett et Faust (1968) signalent que le 2,4-D disparaît très rapidement (1 à 4 semaines) en milieu terrestre, tandis que les conditions, dans l'eau, peuvent ne pas être aussi favorables à une dégradation rapide. Les sels du 2,4-D ne se volatilisent pas beaucoup, contrairement à ses esters (Zepp et coll., 1975). Toutefois, on ne considère pas que les différences de volatilité entre les amines et les esters du 2,4-D soient un facteur important de disparition du 2,4-D de l'eau, car ces deux espèces chimiques s'hydrolysent facilement en acide libre.

Aly et Faust (1964) ont montré que le 2,4-D est biodégradable dans les sédiments et que cette biodégradation est d'autant plus rapide que l'herbicide a séjourné longtemps dans le milieu parce que les microbes s'y adaptent à mesure qu'ils se reproduisent. D'après DeRose et Newman (1947), la biodégradation est le fait de microorganismes dont les descendants ont une enzyme modifiée qui leur permet d'utiliser la molécule étrangère comme source d'énergie.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Historique

Les données sur les herbicides (tableau 2) fournies par la Direction de la qualité des eaux (Pêches et Environ-

Tableau 2. Concentrations de 2,4-D (mg/L) entre juillet 1972 et août 1977

Date des prélèvements	Stations d'échantillonnage		
	Emerson (R. Rouge)	Selkirk (R. Rouge)	Route 100 (R. Assiniboine)
1972			
Juillet	56	–	–
Octobre	33	41	–
1973			
Janvier	<4	–	–
Février	–	34	–
Mai	8	705	–
Juillet	50	<4	–
Octobre	15	32	–
1974			
Janvier	–	47	–
Avril	20	<4	–
Août	<4	–	<4
Octobre	<4	–	–
1975			
Février	<4	<4	<4
Mai	<4	<4	<4
Juin	9	–	–
Juillet	–	200	10
Août	200	–	–
Septembre	10	20	7
1976			
Janvier	–	7	10
Février	<4	–	–
Avril	90	–	–
Août	10	4	6
Octobre	10	80	20
1977			
Janvier	<4		–
Février	–	3400	
Mars, 1er	–	610	–
Mars, 14	–	2400	
Avril	–	360	–
Mai	100	–	–
Juillet, 6	–	110	–
Juillet, 25	–	9	–
Août	–	24	–

– Aucune donnée.

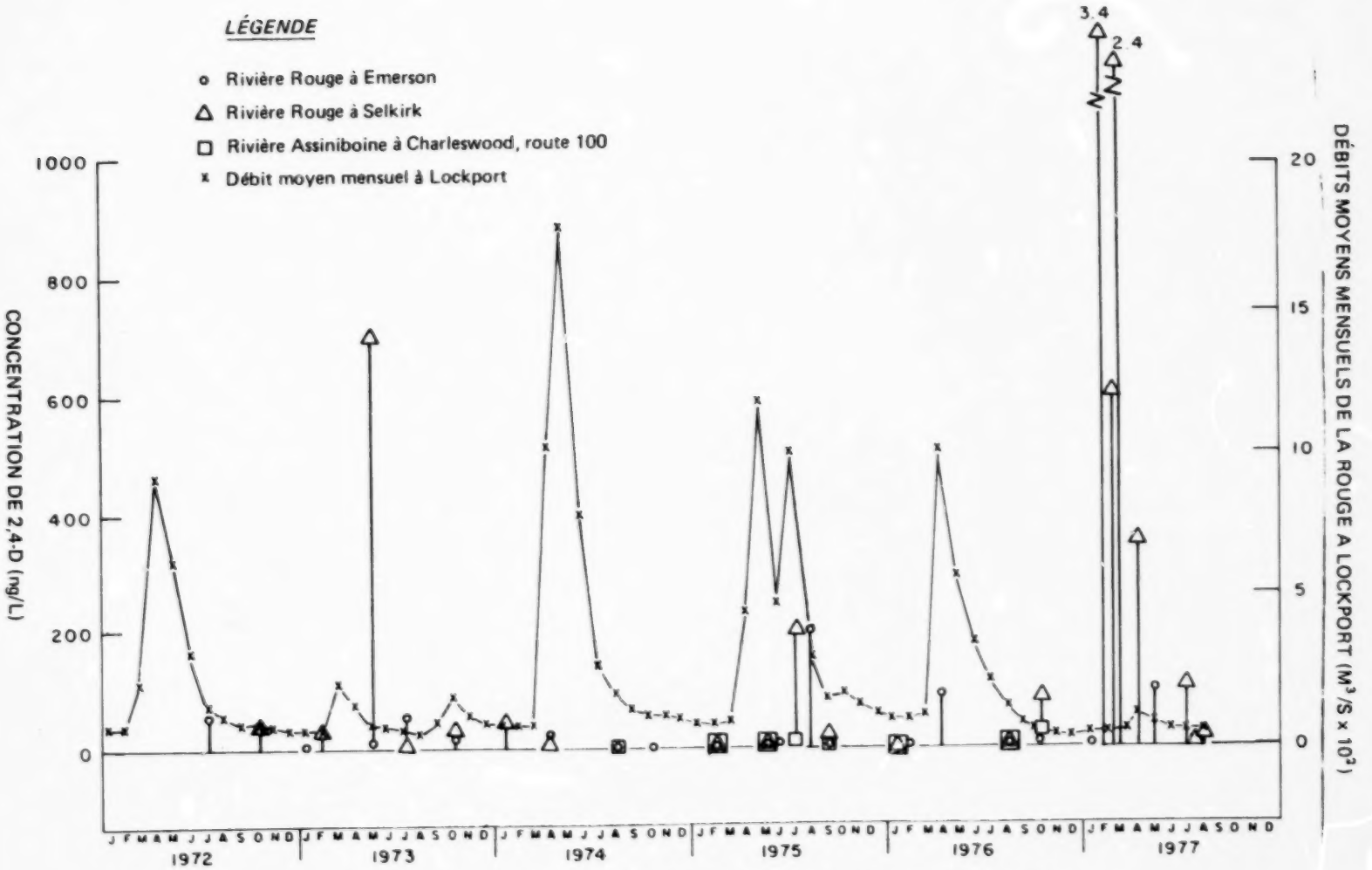


Figure 2. Variations des concentrations de 2,4-D à différentes stations des rivières Rouge et Assiniboine.

nement Canada, 1978a), pour 1972 à 1977, montrent que 65 % des résultats des analyses du 2,4-D, dans la rivière Rouge près d'Emerson, sont supérieurs à la limite de détection (4 ng/L). Pour la même période, ce taux est de 81 et de 62 % respectivement, dans la rivière Rouge à Selkirk et dans la rivière Assiniboine à la hauteur de la route 100.

Les concentrations maximales dans les eaux de surface étaient plus fréquentes en mai et juin. La figure 2 montre comment les concentrations de 2,4-D ont varié à diverses stations depuis 1972. Le record de 3400 ng/L observé à Selkirk et l'époque de l'année (hiver) où ce maximum a été enregistré, portent à croire qu'un événement inhabituel s'est produit. Le ruissellement local n'est pas en cause, la saison étant l'hiver. Certaines probabilités sont fournies plus loin pour tenter d'expliquer cette situation.

Répartition du 2,4-D dans la rivière Rouge

Pour vérifier s'il y avait un gradient de concentration dans la rivière Rouge, on a prélevé des échantillons à sept stations en tout (tableau 3 et figure 1). Les résultats de cette campagne sont présentés au tableau 3. Tous les tests faits sur place pour trouver du 2,4-D ont été positifs. Puisque l'heure des prélèvements n'a pas été prise en considération, les concentrations en aval ne sont pas nécessairement reliées à celles d'amont.

D'après les échantillons prélevés en avril, une source importante de 2,4-D se trouverait à Winnipeg. En effet un échantillon composé de 24 h de l'effluent venant de l'usine d'épuration du nord de Winnipeg, prélevé les 27 et 28 du mois, contenait 30 500 ng/L de 2,4-D. Il est très probable que cet effluent a causé les fortes concentrations observées à Selkirk en février et mars 1977 (tableau 2).

Tableau 3. Résultats des analyses du 2,4-D en 1977 (mg/L)

Emplacement	Date des prélèvements*			
	Avril	Juin	Juillet	Août
Rivière Rouge				
Canal d'évacuation	90 (27)	200† (23)	9 (13)	–
	–	–	10 (29)	–
Périmètre nord	490 (27)	760† (23)	12 (18)	99§ (3)
Lockport	–	–	180† (4)	64§ (11)
	–	–	120 (19)	–
Lower Fort Garry	–	–	53† (6)	67 (4)
	–	–	16 (21)	–
Selkirk	360‡ (27)	–	110† (6)	24 (4)
	–	–	9 (25)	–
Lac Goldeye	–	–	69† (11)	38 (8)
	–	–	36 (27)	–
Lac Netley	–	–	28† (11)	36 (8)
	–	–	7 (27)	–
Rivière Assiniboine				
Rue Main	–	15† (23)	8 (14)	99 (2)
Usine d'épuration du nord de Winnipeg	30 500§ (27)	–	1100‡ (22)	–
Usine d'épuration du sud de Winnipeg	<4 (27)	–	300‡ (22)	–

*Date entre parenthèses.
†Médiane d'échantillons triples.
‡Moyenne des deux résultats.
§Médiane des cinq échantillons prélevés à différents points de la section transversale.

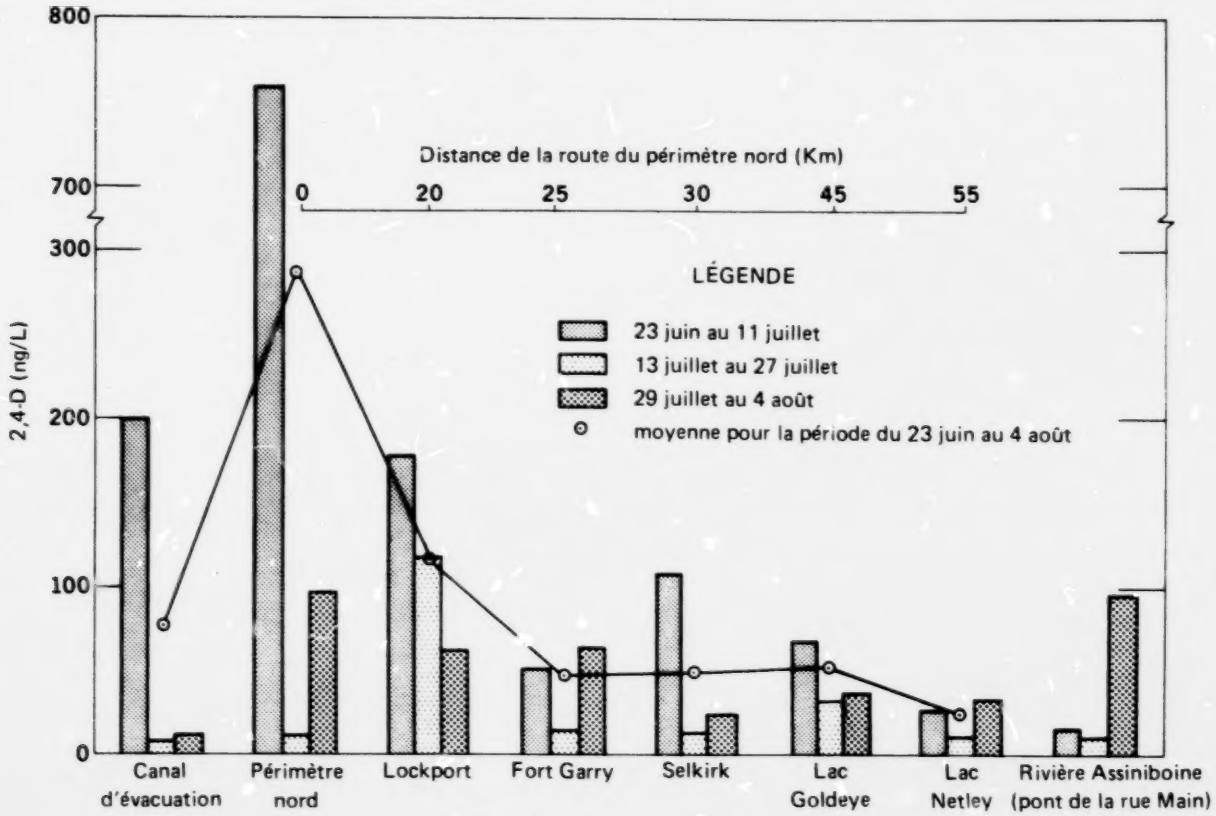


Figure 3. Comparaison des concentrations de 2,4-D entre diverses stations des rivières Rouge et Assiniboine, en 1977.

En avril le débit quotidien moyen de l'effluent de l'usine d'épuration du nord de Winnipeg était d'environ 2,8 m^3/s (Laboratoire technique de Winnipeg, communication personnelle). Comme le débit quotidien moyen de la rivière Rouge près de Lockport est de 97 m^3/s (Pêches et Environnement Canada, 1978b), le coefficient de dilution est d'environ 35. Si l'on applique ce coefficient à la concentration moyenne de 2,4-D dans l'effluent (30 500 ng/L), celle-ci après un bon mélange, est réduite à 870 ng/L. La valeur mesurée étant de 490 ng/L, la différence peut être attribuée à diverses causes: variabilité des résultats des analyses, dégradation, volatilisation, sorption par les sédiments qui peuvent s'être déposés entre la station d'échantillonnage et le point de rejet de l'effluent.

Il est évident, d'après les données du mois de juin (tableau 3), qu'il y a une source de 2,4-D dans Winnipeg: le 23 juin 1977 la teneur en cet herbicide, au nord de la ville, était quatre fois supérieure à celle qui était observée le même jour dans le sud du canal d'évacuation des crues. On arrive à la même conclusion en examinant les concentrations moyennes pour la période d'étude (voir figure 3).

La source n'a pas été déterminée. Si le ruissellement local qui aboutit aux égouts pluviaux véhicule le polluant, on aurait dû le détecter aussi à l'usine d'épuration du sud de Winnipeg, le 27 avril, lorsque la concentration à l'usine du nord était de 30 500 ng/L. Deux entreprises de conditionnement d'herbicides à Winnipeg se trouvent dans le bassin d'évacuation de cette usine. On ne sait pas si elles déversent du 2,4-D dans les égouts municipaux. Même si c'est une pure coïncidence, il est bon de remarquer que les maximums de février et de mars, à Selkirk, correspondent à la période d'activité maximale de ces entreprises (D. Rabb, Service de la protection de l'environnement, communication personnelle).

Afin d'analyser les herbicides dans le benthos, on a prélevé ce dernier à 16 stations (tableau 4) dont les emplacements sont montrés à la figure 1. On n'a pu déceler aucun des herbicides analysés (2,4-D; 2,4,5-T; 2,4-DP et 2,4-DB) dans le benthos et les sédiments.

Tableau 4. Stations et dates de prélèvement des sédiments de fond et du benthos

1.	Rivière Rouge à Emerson	27/05/77
2.	Rivière Rouge à 1,6 km en aval de Ste-Agathe	09/06/77
3.	Rivière Rouge à 90 m au sud de l'entrée sud du canal d'évacuation	27/05/77
4.	Rivière Rouge à Winnipeg, à environ 1,6 km en aval de la rivière Assiniboine	27/05/77
5.	Rivière Rouge au terrain de golf de Kildonan	20/05/77
6.	Rivière Rouge à 45 m en aval de l'exutoire de l'usine d'épuration du nord de Winnipeg	20/05/77
7.	Rivière Rouge à la route du périmètre nord	20/05/77
8.	Rivière Rouge au pont de Lockport	20/05/77
9.	Rivière Rouge à 1,6 km en aval de Lower Fort Garry	10/06/77
10.	Rivière Rouge à Selkirk	10/06/77
11.	Rivière Rouge à 3 km en aval de Selkirk	13/06/77
12.	Rivière Rouge à 6 km en aval de Selkirk	13/06/77
13.	Rivière Rouge à 14 km en aval de Selkirk (lac Goldeye)	13/06/77
14.	Rivière Rouge au lac Netley	13/06/77
15.	Embouchure de la rivière Rouge dans le lac Winnipeg	13/06/77
16.	Rivière Assiniboine à 0,5 km en aval de la rivière Rouge (dans Winnipeg)	27/05/77

Il est donc apparent que même si ces herbicides ont été décelés dans l'eau, depuis un certain nombre d'années (tableau 2), ils ne se sont pas accumulés sur le lit de la rivière.

Accumulation du 2,4-D dans les sédiments en suspension

Le 2,4-D a été décelé dans tous les échantillons d'eau, mais non dans la majorité des échantillons de sédiments en suspension (tableau 5). Chaque fois qu'il l'a été dans ces derniers, la concentration était supérieure à celle des échantillons d'eau. Toutefois puisque la concentration de sédiments en suspension dans l'eau est petite, la quantité de 2,4-D que les sédiments transportent est aussi petite. La concentration de 2,4-D dans les sédiments en suspension de la rivière Rouge, le 19 juillet 1977 à Lockport, était de 5 µg/kg (poids humide). Dans l'échantillon non filtré, elle était de 120 ng/L. Celle des sédiments en suspension centrifugés était de 26,6 mg/L. Ainsi 0,13 ng/L de 2,4-D seulement provient des sédiments en suspension. Si dans ce calcul on utilise 37 mg/L comme poids sec moyen des sédiments en suspension pour les années 1961 à 1976, ce chiffre passe à 0,19 ng/L. Il semblerait donc que presque tout le 2,4-D observé dans la rivière Rouge à Lockport à cette date était en solution.

Les échantillons de sédiments en suspension étaient fractionnés à quatre stations (tableau 5). Dans chaque cas, le total calculé de 2,4-D (sédiments en suspension plus surnageant) était inférieur à sa concentration dans l'échantillon non filtré (eau plus sédiments en suspension). Puisque la teneur en 2,4-D dans les sédiments en suspension était proche de la limite de détection (tableau 5) et que l'exactitude de l'analyse des sédiments était de 70 %, avec un coefficient de variation de 19 %, une comparaison quantitative peut ne pas être valable. Néanmoins il semblerait qu'une partie du 2,4-D ait été perdue pendant la centrifugation ou entre le prélèvement et l'analyse.

Le fractionnement des sédiments en suspension fait voir que le 2,4-D a été décelé à la fois dans les particules fines (18 000 r/min) et dans les grosses (6000 r/min). Considérablement plus de 2,4-D a été retiré avec les grosses particules. Ceci est attribuable principalement à la plus grande quantité de grosses particules plutôt qu'à des concentrations plus élevées de 2,4-D.

À deux stations, au canal d'évacuation des crues de la rivière Rouge et sur la rivière Assiniboine à la hauteur de la rue Main, on a trouvé du 2,4-DB dans les sédiments en suspension. Aucun des échantillons n'avait une teneur décelable de 2,4-DB.

Reproductibilité de l'échantillonnage, hétérogénéité de la section transversale et préservation des échantillons

Reproductibilité de la technique d'échantillonnage

Des échantillons multiples ont été prélevés à huit stations pour déterminer si les résultats obtenus grâce à la technique d'échantillonnage étaient reproductibles. Les résultats des échantillons subdivisés sont présentés dans le tableau 6.

La méthode analytique a une précision de 47 % (ou deux fois le coefficient de variation). Ainsi donc, la variabilité des échantillons subdivisés, dans cinq des huit cas étudiés au tableau 6, peut s'expliquer totalement par la variabilité des analyses. Deux cas sont des cas limites. Dans le dernier cas, la rivière Rouge à Selkirk, on observe des

Tableau 5. Concentration de 2,4-D dans les eaux de la rivière Rouge et dans les sédiments en suspension fractionnés

Emplacement	Date (1977)	Échantillon d'eau fractionné: 6000 r/min µg/kg	6000 r/min ng/L*	18 000 r/min µg/kg	18 000 r/min ng/L	Surnageant ng/L	Total (Calc.)† ng/L	Eau non filtrée‡ ng/L
Rivière Rouge								
Canal d'évacuation	13,7	4 (52)§	0,21	4 (20)	0,08	<4	<4	9
des crues	29,7			<4				10
Périmètre nord	18,7			trace				12
	3,8			<4				99
Lockport	4,7			<4				180
	19,7	5 (20)	0,1	trace (6,6)		<4	<4	120
	11,8			<4				64
Lower Fort Garry	6,7			trace				53
	21,7	<4 (22)	<0,088	<4 (9,9)	<0,039	<4	<4	16
	4,8			<4				67
Selkirk	4,7			<4				110
	25,7	<4 (38)	<0,16	<4 (22)	<0,088	6	6	9
	4,8			<4				24
Lac Goldeye	11,7			<4				69
	27,7			<4				36
	8,8			<4				38
Lac Netley	11,7			trace				28
	27,7			<4				7
	8,8			<4				36
Rivière Assiniboine								
Pont de la rue Main	14,7			<4				8
	2,8			<4				99

* Concentration de 2,4-D dans un litre d'eau venant des sédiments fractionnés à la vitesse indiquée en r/min.
† Total des concentrations de 2,4-D dans les fractions de sédiments et le surnageant.
‡ 2,4-D trouvé par analyse de l'eau non filtrée.
§ Concentration des sédiments en suspension dans l'échantillon d'eau, entre parenthèses, en mg/L, poids humide.
Trace = quantité non mesurable.

Tableau 6. Résultats des analyses d'échantillons subdivisés–2,4-D (ng/L)

Emplacement	Date	Échantillons X_1	X_2	X_3	Variation	Statistiques X	S_x	L_x(%)
Rivière Rouge								
Canal d'évacuation	23/06/77	200	210	150	60	187	32	34
Périmètre nord	23/06/77	600	760	850	250	737	127	34
Lockport	04/07/77	180	240	160	80	193	42	44
Lower Fort Garry	04/07/77	53	73	49	24	58	13	45
Selkirk	04/07/77	110	29	140	111	93	57	123
Lac Goldeye	11/07/77	95	48	69	75	71	24	68
Lac Netley	11/07/77	23	44	28	21	32	11	69
Rivière Assiniboine								
Rue Main	23/06/77	11	15	14	4	13	2	31

La limite de détection est de 4 ng/L. La précision (L_Q) est de 47 %.
S_x = écart-type de X.
L_x = précision = deux fois le coefficient de variation (%).

différences importantes entre les concentrations des différents échantillons. Même si dans ce cas on peut attribuer le manque de précision à la technique d'échantillonnage, la cause peut être aussi une extraction incomplète ou une mauvaise analyse.

On peut donc conclure que la technique d'échantillonnage ne donne pas une précision inférieure à celle de la méthode analytique.

Hétérogénéité de la section transversale

La section transversale de la rivière Rouge a été échantillonnée à deux endroits, à la hauteur de la route du périmètre nord et à Lockport, en cinq points distants de 30 m, le premier situé à 30 m de la rive gauche. À chaque point on a recueilli des échantillons intégrés verticalement. Les résultats sont indiqués au tableau 7.

Tableau 7. Résultats des échantillonnages de la section transversale–2,4-D (ng/L)

Station de jaugeage (mètres à partir de la rive gauche)	Périmètre nord 03/08/77	Lockport 11/08/77
30	99	51
60	99	68
90	113	64
120	77	62
150	83	89
Moyenne	94,2	66,8
Écart-type	14	14
Précision (%)	30	42

Dans les deux cas, la précision (L_x) est inférieure à la précision de l'analyse (L_a) de 47 %, donc la rivière Rouge à ces endroits était homogène, du point de vue analytique, au moment des prélèvements.

Préservation des échantillons

Deux des trois cas d'échantillonnage triple montrent que les résultats de l'analyse d'échantillons acidifiés et extraits sur place sont supérieurs d'environ 100 % à ceux de l'analyse d'échantillons acidifiés et extraits plus tard à Calgary (tableau 8). Dans le troisième cas, il n'y avait essentiellement aucune différence entre les techniques de préservation. L'analyse d'un échantillon non traité sur le terrain a donné un résultat plus élevé que dans le cas d'un échantillon préservé.

Tableau 8. Évaluation de la préservation du 2,4-D (ng/L)

Emplacement	Date	Acidification/ extraction	Acid. seule*	Pas de traitement
Rivière Rouge				
Périmètre nord	18/07/77	25	12	66
Lockport	19/07/77	260	120	PDR
Selkirk	25/07/77	9	11	8

*Cette méthode est employée actuellement par la Direction de la qualité des eaux.
PDR = pas de résultat.

Bien que ce rapport ne s'intéresse pas spécialement au 2,4,5-T, quelques commentaires à propos de sa préservation peuvent être faits. La même méthode a été utilisée pour le 2,4-D et le 2,4,5-T. Le tableau 9 montre les résultats concernant le 2,4,5-T. Dans l'un des trois cas examinés, acidification suivie d'une extraction sur place, le résultat de l'analyse est plus élevé que celui que donne l'acidification seule et l'un des trois échantillons non traités donne un résultat plus élevé que ceux des échantillons traités.

Tableau 9. Évaluation de la préservation du 2,4,5-T (ng/L)

Emplacement	Date	Acidification/ extraction	Acid. seule	Pas de traitement
Rivière Rouge				
Périmètre nord	18/07/77	15	PDR	14
Lockport	19/07/77	77	44	<2
Selkirk	25/07/77	22	26	68

PDR = pas de résultat.

CONCLUSIONS

Le 2,4-D se trouve partout dans la rivière Rouge, entre Winnipeg et le lac Netley, à l'embouchure. On suppose que les concentrations de 3400 ng/L et de 2400 et 610 ng/L trouvées respectivement en février et en mars sont liées au conditionnement d'herbicides à Winnipeg.

Il n'y a pas de 2,4-D en concentrations décelables dans les dépôts de sédiments ou le benthos bien qu'on en ait mesuré partout dans l'eau et dans la plupart des échantillons de sédiments en suspension. La concentration massique de 2,4-D dans les sédiments en suspension est supérieure à celle des eaux ambiantes. Toutefois à cause de la faible concentration des sédiments en suspension, ces derniers ne contribuent pas beaucoup à la concentration de 2,4-D dans l'eau non filtrée. À ce sujet, on a trouvé surtout du 2,4-D dans la phase aqueuse.

La comparaison des concentrations de 2,4-D dans les échantillons subdivisés semble indiquer que la technique d'échantillonnage ne réduit pas la précision davantage que la méthode d'analyse. L'écart dans les mesures, attribuable à l'homogénéité de la rivière Rouge et à la technique d'échantillonnage, semble moindre que la variabilité des analyses.

Il semble que l'acidification sur place de l'échantillon, suivie immédiatement d'une extraction est supérieure à l'acidification sans extraction sur place. Toutefois dans l'un des trois cas à l'étude, on est arrivé à une concentration beaucoup plus forte de 2,4-D et de 2,4,5-T avec l'échantillon non traité.

L'évaluation de la préservation du 2,4-D et du 2,4,5-T arrive à des résultats équivoques et tout au plus indicatifs de l'incertitude qui entache les techniques actuelles de préservation des échantillons.

REMERCIEMENTS

On tient à remercier MM. B. Chu et G. Wurtak qui ont réalisé les prélèvements et le conditionnement sur place des échantillons. On remercie chaleureusement M. R.J. Allan et le personnel de l'INRE qui ont prélevé les sédiments de fond et le personnel de la Division des services analytiques de la Direction de la qualité des eaux, qui a analysé rapidement les échantillons. On est également très reconnaissant envers le personnel de l'administration centrale de la Direction de la qualité des eaux pour leurs commentaires sur la présentation du manuscrit, et on tient à remercier L. Babcock qui a dactylographié le manuscrit.

RÉFÉRENCES

Aly, O.M., et S.D. Faust. 1964. Study on the fate of 2,4-D and ester derivatives in natural surface waters. J. Agric. Food Chem. 12:541.

Borey, R.W. 1971. Hormone like herbicide in weed control. Econ. Bot. 25:385-400.

DeMarco, J.J., J.M. Symons et G.G. Robeck. 1967. Behaviour of synthetic organics in stratified impoundments. J. Am. Water Works Assoc. 59:965.

DeRose, H.R., et A.S. Newman. 1947. The comparison of the persistence of certain plant growth regulations when applied to soil. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 12:222.

Environnement Canada. 1974. Manuel des méthodes analytiques. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Ottawa, Canada.

Gummer, Wm. D. 1978. Pesticide Monitoring in the Prairies of Western Canada. Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada.

Hemmett, Roland B. Jr., et Samuel D. Faust. 1968. Biodegradation kinetics of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid by aquatic microorganisms. Paper of the Journal Series, New Jersey Agricultural Experiment Station, Rutgers, the State University of New Jersey, New Brunswick, N.J.

Mansell, R.S., et L.C. Hammond. 1971. Movement and adsorption of pesticides in sterilized soil columns. Publication No. 16, Water Resources Center, University of Florida.

Morre, D.J. 1974. Brush Control along Agricultural Drainage Ditches, Environmental Safety and Efficiency of Herbicide Formulations. University of Indiana.

Pêches et Environnement Canada. 1978a. Données sur la qualité des eaux, Manitoba (1961-1976). Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures.

Pêches et Environnement Canada. 1978b. Données sur les eaux de surface, Manitoba 1977. Division des relevés hydrologiques du Canada, Direction générale des eaux intérieures.

Weed Science Society of America. 1967. Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America. Champaign, Illinois.

Zepp, Richard G., N. Lee Wolfe, John A. Gordon et George L. Baughman. 1975. Dynamics of 2,4-D esters in surface waters. Environ. Sci. Technol. 9:1144.